

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ POLIMERA NA ZDRAVLJE ČOVJEKA

Mentor:

Prof. dr. sc. Mladen Šercer

Tomislav Jambrak

Zagreb, 2009.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Tomislav Jambrak

Zagreb, 2009.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorima prof. dr. sc. Mladenu Šerceru i asistentici mr. sc. Maji Rujnić Sokele na pomoći i korisnim savjetima tijekom izrade ovog rada.

Zahvalio bih se asistentici dipl. ing. Ani Pilipović na tehničkim savjetima prilikom pisanja rada.

Na poseban način se zahvaljujem mojoj dragoj Ivani koja me bodrila i poticala tijekom čitavog studija.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad radio samostalno, uz korištenje navedene literature i konzultacija.

Tomislav Jambrak

SAŽETAK

Primjena polimera zastupljena je u svim područjima ljudske materijalne djelatnosti i sveprisutna u uporabi u svakodnevnom životu, te je i korist koju dobivamo od njihove uporabe iznimno velika. Zbog toga je važno poznavati njihov utjecaj na zdravlje čovjeka.

U radu je dan kratki pregled na koje sve načine tvari djeluju na zdravlje, uz brojne definicije koje je potrebno poznavati radi boljeg razumjevanja problema o tome kakav utjecaj polimeri imaju na zdravlje. Rad sadržava pregled širokoprimjenjivih polimernih materijala u najznačajnijim industrijskim granama poput prehrambene industrije i graditeljstva, te kakav utjecaj imaju ti materijali na zdravlje. Medicina zauzima posebnu pažnju jer ta grana ima najbržu stopu rasta u primjeni polimernih materijala. Cilj rada je odgovoriti na pitanje kakav utjecaj polimeri imaju na zdravlje čovjeka i na njegov okoliš.

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	IV
POPIS KRATICA	V
1. UVOD	1
2. OSNOVNI KONCEPTI I DEFINICIJE	2
2.1. Ukratko o polimerima	2
2.2. Kratki pregled kemijskih tvari	3
2.2.1. Kemijske tvari koje uzrokuju oštećenje zdravlja	3
2.2.1.1. Toksične tvari	3
2.2.1.2. Kancerogene tvari	4
2.2.1.3. Tvari koje oštećuju endokrini sustav	5
2.2.2. Fizički opasne kemijske tvari	6
2.3. Faktori toksičnosti i detoksifikacija	6
3. DODACI	8
3.1. Migracija dodataka	9
3.2. Utjecaj omekšavala na zdravlje	9
3.3. Utjecaj stabilizatora na zdravlje	10
3.4. Utjecaj migrirajućih tvari na okus i miris	12
3.5. Prihvatljivi dnevni unosi dodataka	13
4. POLIMERI U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE	14
4.1. Polimeri u prehrambenoj industriji	16
4.2. Utjecaj širokoprimjenjivih polimera na zdravlje	17
4.2.1. Bisfenol A	20
4.2.2. Politetrafluoretilen (PTFE)	23
5. POLIMERI U MEDICINI I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE	24
5.1. Vrste polimera u medicini i njihova ekonomska značajka	24
5.2. Utjecaj polimera na zdravlje	25

5.3. Najnovije upotrebe polimera u medicini	26
6. POLIMERI U OSTALIM GRANAMA INDUSTRIJE I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE	27
6.1. Graditeljstvo	27
6.2. Prometna industrija	28
6.3. Poljoprivreda	30
7. POLIMERNI OTPAD I NJEGOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE I OKOLIŠ	31
7.1. Osnovni pojmovi	32
7.2. Biorazgradivi polimeri	33
7.3. Oporaba širokoprimjenjivih plastomera	35
7.3.1. Oporaba PET-a i različitih tipova PE-a	35
7.3.2. Oporaba PVC-a	36
7.4. Recikliranje automobilskih pneumatika	38
8. ZAKLJUČAK	40
9. LITERATURA	42

POPIS SLIKA

Slika 3.1.	Upotreba omekšavala u PVC-u 1994 – 2005	9
Slika 4.1.	Krajnja upotreba polimera za ambalažu u Europi 2007	14
Slika 4.2.	Plastična ambalaža	15
Slika 4.3.	PE-HD vrećice s posebnim zatvaračem	15
Slika 4.4.	Plastična ambalaža za pakiranje hrane	16
Slika 4.5.	PE-HD boce i posude	19
Slika 4.6.	PC bočice s bisfenolom A	20
Slika 4.7.	Tave prevučene politetrafluoretilenom	23
Slika 5.1.	Medicinska oprema	24
Slika 6.1.	PVC profil za prozor	28
Slika 6.2.	Udio materijala u Mercedesu A-klase	29
Slika 6.3.	Plastenici i PS kontejneri	30
Slika 7.1.	Sastav komunalnog otpada u Hrvatskoj u masenim postocima	32
Slika 7.2.	Problemi koje stvara odbačena ambalaža	36
Slika 7.3.	Recikliranje automobilske pneumatike	39

POPIS TABLICA

Tablica 2.1.	Neke najuobičajenije otrovne i kancerogene tvari za ljude	4
Tablica 2.2.	ECD tvari i njihov izvor	5
Tablica 4.1.	Popis tvari u polimernim materijalima koje mogu migrirati u zapakirani sadržaj	18

POPIS KRATICA

ABS - akrilonitril/butadien/stiren

ADI - prihvatljivi dnevni unos (e. *Acceptable Daily Intake*)

BBP - butil benzil ftalat

BGA - Njemačko ministarstvo zdravstva (nj. *Bundesgesundheitsamt*)

BHT - butilirani hidroksil toluen

BPA - bisfenol A

BR - butadienski kaučuk

DBP - dibutil ftalat

DEHP - di(etil-heksil) ftalat

DIDP - di(isodecil) ftalat

DINP - di(isononil) ftalat

DOA - dioktil adipata

ECD - tvari koje ometaju rad endokrinog sustava (e. *endocrine disrupters*)

ECPI - European Council for Plasticisers and Intermediates

EDC - epigenetske kancerogene tvari (e. *epigenetic carcinogen*)

EFSA - Europska agencija za sigurnost hrane (e. *European Food Safety Authority*)

EP - epoksid

EPA - Agencija za zaštitu okoliša (e. *Environmental Protection Agency*)

EPDM - etilen/propilen/dienski kaučuk

EPM - etilen/propilenski kaučuk

EU - Europska Unija

FDA - Uprava za hranu i lijekove (e. *Food and Drug Administration*)

HALS - svjetlosni stabilizatori na bazi metalnih amina (e. *hindered amine light stabilisers*)

IARC - Međunarodna organizacija za istraživanje raka (e. *International Agency for Research on Cancer*)

MQ - silikonski kaučuk

NBR - akrilonitril/butadienski kaučuk

NR - prirodni kaučuk

OSHA - Organizacija za sigurnost i zdravlje (e. *Organization of Safety and Health Administration*)

PA - poliamid
PC - polikarbonat
PCB - poliklorirani bifenili (e. *polychlorinated biphenyls*)
PCD - poliklorirani dioksin (e. *polychlorinated dioxines*)
PCDF - dibenzofuran (e. *dibenzofurans*)
PE - polietilen
PE-HD - polietilen visoke gustoće
PE-LD - polietilen niske gustoće
PE-LLD - linearni polietilen niske gustoće
PET - poli(etilen-tereftalat)
PFOA - perfluoro-oktanska kiselina
PHA - polihidroksilalkanoat
PMMA - poli(metil-metakrilat)
POP - perzistentni organski zagađivač (e. *persistent organic pollutent*)
PP - polipropilen
PPD - P-fenilen diamini
PS - polistiren
PTFE - politetrafluoretilen
PUR - poliuretan
PVAL - poli(vinil-alkohol)
PVC - poli(vinil-klorid)
SML - specifična granična vrijednost migracije (e. *specific migration limit*)
SOD - superoksidna dismutaza
TBPBA - tetrabromofenol bisfenol A
TPR - elastoplastomeri
UN - Ujedinjeni Narodi
WHO - Svjetska zdravstvena organizacija (e. *World Health Organization*)

1. UVOD

Svakom čovjeku briga za zdravlje je na prvom mjestu. Stoga bi ekologija i očuvanje prirode trebalo postati glavna stavka u životu svakog od nas. Danas živimo u svijetu u kojem postoji nebrojeno mnogo onečišćivača okoliša i drugih toksičnih tvari koje su štetne za ljudsko zdravlje. Među njima se nalaze i materijali koji u svakodnevnoj uporabi u našem životu imaju štetno djelovanje na zdravlje čovjeka. Bilo u prostoru u kojem živimo i provodimo većinu vremena, bilo u otvorenom prostoru, bilo kroz hranu koju jedemo dolazimo u dodir s velikim brojem tih materijala koji mogu utjecati na naše zdravlje na mnogo načina. Polimeri čine veliki dio tih materijala. Trenutno postoji preko 30 000 raznih prirodnih i sintetskih polimera, od toga 10 % čine sintetski polimeri koji su ujedno i najrašireniji u upotrebi u svakodnevnom životu, a ostalo su prirodni polimeri. Godišnje se u svijetu proizvodi preko 200 milijuna tona polimera, što odgovara iznosu od oko 28 kg po osobi. Najviše se upotrebljavaju za ambalažu, na drugom mjestu je upotreba polimera u graditeljstvu, a važna je još upotreba polimera u medicini, transportu, elektronici, elektrotehnici, kemijskoj industriji i poljoprivredi. Iz svega navedenog vidi se da su polimeri postali važan dio modernog načina življenja i sigurno će se nastaviti primjenjivati i u budućnosti. Stoga je vrlo važno proučiti i procijeniti njihov mogući štetni utjecaj na čovjekovo zdravlje i okoliš.

2. OSNOVNI KONCEPTI I DEFINICIJE

2.1. Ukratko o polimerima [1]

Polimeri su prirodne i sintetske tvari i materijali kod kojih su osnovni sastojak sustav makromolekula (polimerne molekule). Po postanku polimeri mogu biti prirodni (biopolimeri) ili sintetski (umjetni), a po kemijskom sastavu organski i anorganski. Prirodni polimeri nastaju biopolimeriziranjem. Sintetske polimerne tvari nastaju polimeriziranjem i nazivaju se polimerizati.

Polimerizati se proizvode od monomera načinjenih od sirovina, uglavnom nafte, zemnog plina ili ugljena. Općenito, polimerizacija je proces stvaranja strukture polimera lančanjem uz umreživanje ili bez njega. Suprotni proces je depolimerizacija, tj. razgradnja lanaca. Sustav makromolekula koji nastaje kao rezultat polimerizacije tehnički je rijetko upotrebljiv. Stoga je polimerizat u pravilu samo osnovni sastojak polimernog materijala.

Da bi polimerizate učinili tehnički upotrebljivim moraju im se promijeniti (poboljšati) svojstva i/ili poboljšati prerađljivost. To se radi raznovrsnim niskomolekulnim i visokomolekulnim tvarima, dodacima poput: bojila, ojačavala, omekšavala, parfema, maziva, punila, itd., odnosno kemijskim i fizikalnim postupcima. Upravo taj postupak pretvorbe prirodnih i sintetskih polimernih tvari (polimerizata) i ostalih tvari (dodataka) u tehnički upotrebljiv materijal naziva se oplemenjivanje polimernih tvari.

Polimerne materijale se ovisno o promjeni njihovog ponašanja pri povišenim temperaturama može podijeliti na duromere, elastomere i plastomere. Posebnu skupinu materijala čine elastoplastomeri. Plastika je najčešći naziv za duromere i plastomere, a guma za elastomere. Duromeri su gusto prostorno umrežene makromolekule, netaljivi su, netopljivi i ne bubre. Elastomeri su rahlo prostorno umrežene makromolekule, netaljivi su i netopljivi, ali bubre. Plastomeri su materijali linearnih i granatih makromolekula, taljivi su i topljivi. Elastoplastomeri su taljivi i topljivi materijali koji bubre.

2.2. Kratki pregled kemijskih tvari [2]

Naš okoliš sadrži različite toksične kemikalije. Danas postoji više od 70 000 sintetskih kemikalija, uz uvođenje oko 1000 novih svake godine. Većina tih kemikalija označena je kao “štetne za ljudsko zdravlje” ili “toksične”, iako je, na žalost, samo 7 % njih bilo pravilno ispitano da bi se otkrio njihov učinak na ljudski ili neki drugi oblik života. Stoga je vrlo važno naučiti činjenice i znati moguće učinke tih materijala na ljudsko zdravlje.

Prema američkoj Organizaciji za sigurnost i zdravlje (e. *Organization of Safety and Health Administration, OSHA*) opća podjela štetnih kemijskih tvari je na:

- a) kemijske tvari opasne za zdravlje, npr. kancerogene, nadražujuće tvari koje mogu oštetiti organe kao što su pluća, koža, oči i dr.
- b) fizički opasne kemijske tvari, npr. zapaljive i eksplozivne tvari, plinovi pod tlakom kod čije primjene postoji rizik od vatre i eksplozije.

Važno je napomenuti da štetna kemijska ili fizikalna tvar može biti toksična pod nekim uvjetima, a bezopasna pod drugim, ovisno o dozi i nekim drugim parametrima. Sve kemijske tvari su u određenoj koncentraciji toksične. U tom kontekstu može se govoriti i o toksičnosti vode.

2.2.1. Kemijske tvari koje uzrokuju oštećenje zdravlja

2.2.1.1. Toksične tvari

Toksične tvari su određeni kemijski elementi koji imaju štetno djelovanje na žive organizme i mogu uzrokovati ozbiljnu štetu ili poremetiti biološke funkcije. Toksičnost je sposobnost tvari da uzrokuje ozljedu na biološkom tkivu. Opasnost takve tvari je karakterizirana sljedećim faktorima: brzina djelovanja, sposobnost apsorpcije i razgradnje te potencijalna eksplozivnost. Toksikologija je znanost koja se bavi otrovnim tvarima i njihovim utjecajem na žive organizme.

2.2.1.2. Kancerogene tvari

Prema izvještaju Svjetske zdravstvene organizacije (e. *World Health Organization, WHO*) 35 % kancerogenih tvari dolazi iz kemijskih spojeva iz hrane i pića, a 30 % ih dolazi iz katrana (pušenjem).

Međunarodna organizacija za istraživanje raka (e. *International Agency for Research on Cancer, IARC*) vrši istraživanja i određuje koje tvari su kancerogene. Prema njihovoj klasifikaciji kancerogene tvari su svrstane u 3 grupe:

1. tvari koje su kancerogene za ljude
2. tvari koje su vjerojatno kancerogene za ljude (za koje postoje dokazi o kancerogenom utjecaju na životinje, no ima nedovoljno dokaza o utjecaju na ljude)
3. tvari za koje postoji mogućnost da su kancerogene (za koje postoje indikacije, no ne i dokazi)

Lista koja sadrži popis kancerogenih tvari se stalno nadopunjuje novim podacima. U tablici 2.1 navode se neke najuobičajenije toksične i kancerogene tvari. Prema kemijskim i biološkim svojstvima kancerogene tvari svrstavaju se u DNA-reaktivne kancerogene tvari i u epigenetske kancerogene tvari.

Plastike, gume i azbest spadaju u grupu epigenetskih kancerogenih tvari (e. *epigenetic carcinogen, EDC*).

Tablica 2.1. Neke najuobičajenije otrovne i kancerogene tvari za ljude [2]

Otrovne tvari s akutnim djelovanjem	Otrovne tvari s kroničnim djelovanjem	Kancerogene tvari
Klor Brom Fluor Jod Teški metali	Teški metali Živa Olovo Vinil-klorid	Sulfonati Epoksidi Aromatski amini Hidrazini Alkilirajuće tvari Spojevi s kadmijem N-nitrozo spojevi Elektrofilni alkeni i alkini Alfa- halo eteri

2.2.1.3. Tvari koje oštećuju endokrini sustav

Postoji niz različitih kemijskih tvari koje ometaju rad endokrinog sustava (e. *endocrine disrupters*, *ECD*). Većina su sintetske kemijske tvari koje djeluju na rad hormona. Te tvari mogu:

- oponašati hormone, te time zbuniti tijelo
- potpuno blokirati djelovanje hormona ili pojedine receptore
- djelovati na endokrini sustav tako da povećano ili smanjeno luči hormone

U tablici 2.2 dan je popis najčešćih tvari koje ometaju rad endokrinog sustava i izvora tih tvari.

Tablica 2.2. ECD tvari i njihov izvor [2]

Tvari koje ometaju endokrini sustav	Izvor tih tvari
Neki dodaci	- plastika i tekstil
Neki monomeri – bisfenol A	- unutarnje oblage za ambalažu
Neki ftalati (dibutil, butilbenzil ftalat)	- omekšavala
PCB i PCD	- nusproizvodi izgaranja

Sumnja se da određeni dodaci - omekšavala (ftalati, bisfenol A) spadaju u tvari koje ometaju endokrini sustav. Poliklorirani bifenili (e. *polychlorinated biphenyls*, *PCB*) su toksične, nezapaljive tvari koje su se rabile kao omekšavala od 1. svjetskog rata, no 1977. zabranjene su diljem svijeta. Smatra se kako danas još uvijek postoji niz izvora tih toksičnih tvari.

Dioksini su skupina vrlo toksičnih spojeva koji mogu imati kancerogeno djelovanje i ometaju rad endokrinog sustava. Vrlo su opasni i pri niskim koncentracijama budući da se akumuliraju u ljudskom tijelu. 17 vrsta dioksina je klasificirano kao vrlo opasni otrovi. Među njih spadaju i poliklorirani dioksin (e. *polychlorinated dioxines*, *PCD*) i dibenzofuran (e. *dibenzofurans*, *PCDF*) koji nastaju kao nusproizvodi izgaranja poli(vinil-klorida) (PVC). Lako kontaminiraju tlo, nakupljaju se u ribama, te im je čovjek najviše izložen preko hrane.

Dioksini i PCB spadaju u perzistentne organske zagađivače (e. *persistent organic pollutant*, *POP*) koji su kancerogeni i koji pri malim koncentracijama mogu ozbiljno oštetiti ljudsko zdravlje (mogu biti uneseni hranom ili putem dišnog sustava). Konvencija u Stockholm-u obvezuje zemlje potpisnice da eliminiraju ili barem minimiziraju izvore dioksina.

2.2.2. Fizički opasne kemijske tvari

U polimernoj industriji ova vrsta opasnosti po zdravlje odnosi se ponajviše na radnike koji rade u procesu proizvodnje polimernih tvari i tvorevina. Ovoj vrsti opasnosti treba posvetiti posebnu pažnju. Iako opasne kemijske tvari ne djeluju izravno na zdravlje, one predstavljaju veliku potencijalnu opasnost. Područje koje se time bavi je zaštita na radu, te neće biti obrađena u ovoj temi.

2.3. Faktori toksičnosti i detoksifikacija [2]

Faktori koji definiraju toksičnost kemijskih tvari su: doza tvari, agregatno stanje, način i vrijeme izloženosti, razlike u metabolizmu različitih vrsta, interakcija s drugim tvarima.

Doza tvari označava njezinu količinu koja se unosi u organizam. Što je veća doza toksične tvari, bit će veći i toksični učinak. Ovdje je bitno spomenuti toksikološki paradoks koji se pojavljuje kod nekih tvari, a to je da neka tvar dozirana u malim količinama može imati veći negativni toksični učinak u odnosu na veću dozu te tvari.

Kada kemijska tvar dođe u kontakt s nekim organizmom, na njega može imati različiti učinak i to:

- lokalni učinak (kemijsko razaranje tkiva s kojim je u dodiru)
- sistemski učinak (nakon apsorpcije u organizam)
- lokalni i sistemski učinak.

Sistemski toksični učinci se dijele na samostalne učinke (svaka kemijska tvar ispoljava svoj učinak neovisno o drugim tvarima u organizmu), zbrajajuće učinke (učinci tvari iste toksičnosti se zbrajaju), antagonističke učinke (toksične tvari međusobno ometaju jedna

drugu), potencirajuće učinke (jedna kemijska tvar povećava toksičnost druge), sinergističke učinke (dvije tvari utječu pozitivno jedna na drugu).

U odnosu na vrijeme izloženosti otrovi mogu biti kronični kada djeluju kroz dulje vremensko razdoblje i akutni kada trenutno štete organizmu. Akutna toksičnost označava učinke koji se ispoljavaju odmah nakon jednokratne izloženosti toksičnoj tvari. Kronična ili subakutna toksičnost označava učinke koji se ispoljavaju s odgodom nakon dugotrajne izloženosti toksičnoj tvari. Ako je vrijeme i učestalost izloženosti akutna onda se to odnosi na vrijeme do 24 h, ako je subakutna onda je to manje od 1 mjeseca, ako je subkronična, vremensko razdoblje je 1-3 mjeseca i ako je kronična onda je to više od 3 mjeseca ili cijeli život. Najčešći načini izloženosti su putem usta i probavnog sustava, dišnog sustava i preko kože i oči.

Razlike u metabolizmu između različitih vrsta utječu na veću ili manju toksičnost određene tvari. Neka tvar može biti vrlo toksična za neke kralješnjake, dok je za druge bezopasna. Iz toga proizlazi da rezultati istraživanja provedenih na životinjama ne moraju uvijek biti točni i za ljude.

Apsorbirana toksična tvar se može razgraditi na proizvode koji će se izlučiti iz tijela ili uskladištiti u određenom organu. Te promjene toksičnih tvari su detoksifikacija. Ako se izlučivanje dogodi brzo, toksični učinci na čovjeka bit će manji.

3. DODACI

Većina polimera u čistom stanju je zbog loših fizičkih osobina od male vrijednosti. U svrhu poboljšanja ili mijenjanja kemijskih, mehaničkih i fizičkih svojstava polimera dodaju im se različiti dodaci. Dodaci su složena skupina određenih kemijskih derivata i minerala koja igra ključnu ulogu u stvaranju jedinstvenih karakteristika polimera. Razlikuju se stabilizatori (koji osiguravaju izdržljivost), omekšavala (koji osiguravaju savitljivost), bojila, antistatici, biocidi, ubrzavala kristalizacije, pjenila, maziva, i mnogi drugi.

Dodaci štite polimere od utjecaja topline, okolišnih uvjeta i starenja i imaju niz drugih korisnih funkcija (antimikrobnu, antistatičku, djeluju kao antioksidansi, apsorbiraju UV zračenje, itd.). Mogu biti namjerno dodani s određenom svrhom kao što je povećanje savitljivosti ili izdržljivosti prema vrućini, a mogu postojati i nenamjerno dodani dodaci. Kod namjerno dodanih dodataka poznata je točno njihova količina i kemijske karakteristike. Ako postoje nenamjerno dodani dodaci, onda su to nečistoće koje se nalaze na namjerno dodanim dodacima. Njihov kemijski sastav, svojstva i koncentracije su nepoznati i oni mogu uzrokovati ozbiljan analitički problem.

Neki dodaci (bojila, stabilizatori, omekšavala i dr.) mogu sadržavati određene teške metale ili njihove ione koji mogu predstavljati prijetnju zdravlju, ako migriraju iz sustava. Većina su kronični otrovi, te treba pažljivo pratiti njihovu upotrebu i regulirati količinu. Kadmij se nalazi na UN-ovom popisu (*UN Environmental Programmes list*) koji sadrži 10 najštetnijih onečišćivača. Kadmij – sulfid je uobičajeni pigment (kadmij žuta) koji se dodavao polimerima, no zabranjen je. Kromati su označeni kao vrlo toksični i sumnja se da su kancerogeni. Krom i njegovi spojevi rabe se kao katalizatori u proizvodnji polimera i kao pigmenti.

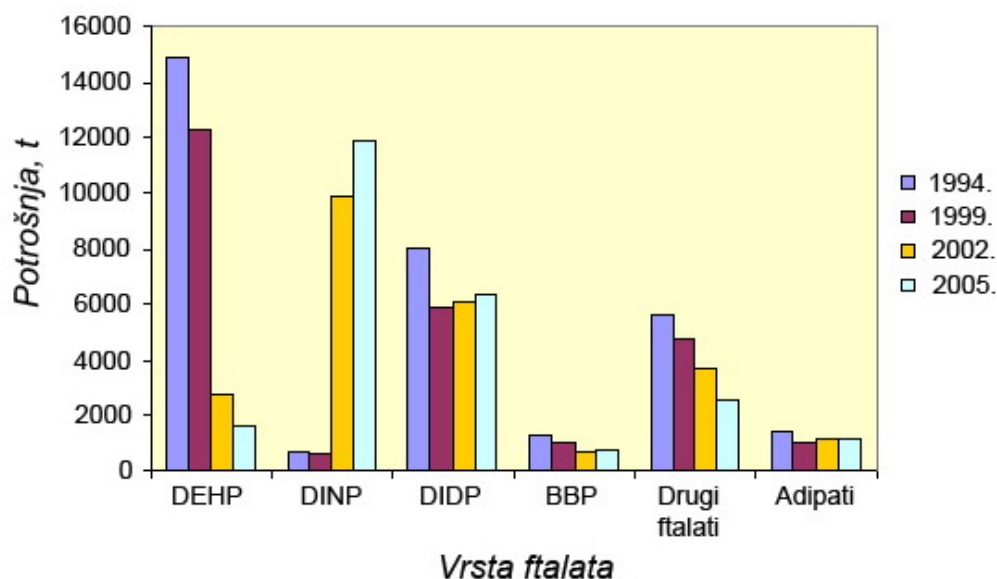
Još jedna problematična grupa su ostaci procesa polimerizacije kao što su monomeri i oligomeri koji mogu biti otrovni. Između kemijskih tvari koje postoje u materijalu i dodataka može doći do interakcija i tako do stvaranja novih, nepoznatih kemijskih tvari koje mogu biti opasne [1,2].

3.1. Migracija dodataka [2]

Molekule dodataka su mnogo manje od molekula polimera, organskog su podrijetla, te mogu prijeći u plinovitu fazu dosta lako ili mogu migrirati iz polimera u materijal ili tvar s kojim je polimer u dodiru. Ako su toksične i njihova toksičnost će se na taj način prenijeti. Migracijom mogu doprijeti u hranu ili čovjekovu kožu, a prelaskom u plinovitu fazu mogu ući u dišni sustav čovjeka. Migracija bilo kojeg dodatka unutar neke polimerne matrice ovisi o vrsti i veličini migranta (molekuli dodatka), temperaturi i o svojstvima polimerne matrice (propusnost). Tako npr. plastika niske gustoće dopušta laku propusnost plinova i kapljevina, zbog svoje strukture, što može biti od velike važnosti, posebno u pakiranju.

3.2. Utjecaj omekšavala na zdravlje

Poznato je preko 300 različitih vrsta omekšavala, a 50 ih je u komercijalnoj upotrebi. Najčešće korištena omekšavala su esteri, melitati i ftalati. U Zapadnoj Europi svake se godine proizvede oko 1 milijun tona ftalata. Oko 900 000 tona se rabi kao omekšavala kod PVC-a. Ftalati koji se najviše rabe su di(etil-heksil) ftalat (DEHP), di(isodecil) ftalat (DIDP) i di(isononil) ftalat (DINP). Podatke o količini upotrebe najčešće korištenih ftalata u PVC-u od 1994. do 2005. prikazuje slika 3.1.



Slika 3.1. Upotreba omekšavala u PVC-u 1994 – 2005 [3]

Smatralo se da većina ftalata uzrokuje smetnje endokrinog sustava i da utječe kancerogeno, osobito na jetru i bubrege. Ftalati su široko rasprostranjeni u okolišu, nađeni su čak u sjevernom Atlanskom oceanu na dubini od 1000 metara u meduzi. Smatra se da je većina ljudi kontaminirana određenom količinom ftalata, a još nije određena dopuštena količina koja bi se smatrala sigurna za ljude.

Mnoge nevladine organizacije, poput *Greenpeace-a* i *Friends of the earth*, su se pobunile protiv bilo kakve uporabe ftalata. Već 1971. godine NASA-ini znanstvenici su upozoravali na isparavanje (hlapljivost) ftalata u vakuumu.

No novim saznanjima iz 2006. došlo se do novih zaključaka. *European Council for Plasticizers and Intermediates* (ECPI) iznosi informacije istraživanja o utjecaju ftalata na zdravlje i okoliš. Prema EU regulativi 793/93, dokazano je da DINP, DIDP i DBP ne predstavljaju nikakvu opasnost u bilo kojem obliku u kojem se koriste [4].

Postoje alternativna omekšavala, te je jedna od predloženih zamjena za ftalate sojino ulje. Ono je skuplje od ftalata, no posjeduje sljedeća pozitivna svojstva. Pruža stabilnost, te je upotreba dodatnih stabilizatora (npr. teških metala) eliminirana. Nadalje, sojino ulje ne migrira iz polimera, te time smanjuje zdravstvene rizike i neizravno produljuje vijek proizvoda. Još se kao alternativni plastifikatori preporučaju isosorbidi i njihovi esteri [2].

3.3. Utjecaj stabilizatora na zdravlje

Stabilizatori su namjerno dodani dodaci koji pomažu u usporavanju razgradnje polimera koja se događa za vrijeme njihove upotrebe pod utjecajem topline, svjetla (ultraljubičasto zračenje, UV), te zbog mehaničkih naprezanja i oksidacije. Stabilizatori se dijele u podkategorije koje uključuju antioksidanse, toplinske stabilizatore, svjetlosne stabilizatore (UV), inhibitore gorenja i upijala kisika (e. *oxygen scavengers*).

Antioksidansi su potrebni za gotovo sve polimere, posebno za akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polietilen (PE) i polistiren (PS), a toplinski stabilizatori za PVC. Svjetlosni stabilizatori na bazi metalnih amina (e. *hindered amine light stabilisers*, *HALS*) su glavni tip stabilizatora, dok se organsko-nikalni spojevi rabe kao UV stabilizatori. Oksidacija polimera

rezultira kidanjem lanaca i veza što dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava i do kemijskih promjena karakteristika lanaca. Polipropilen (PP) i PE su posebno osjetljivi na oksidaciju, te moraju biti zaštićeni.

Antioksidansi su obično u obliku paketa, u kojem su ukombinirana dva ili više antioksidansa (primarni i sekundarni antioksidansi koji djeluju sinergistički). Uobičajeni antioksidansi za polimere su fenoli i amini (primarni), fosfati i tioesteri (sekundarni). P-fenilen diamini (PPD) su se rabili kao antioksidansi i antiozonanti za kaučuk, no migriraju na površinu i uzrokuju gubitak boje. Postoje fenolni antiozonanti koji se primjenjuju za elastomere.

Među toplinskim stabilizatorima najdjelotvornijima se smatraju organsko kositreni (mono i di-butilin, tioglikolat) koji imaju nisku toksičnost i široku primjenu. Sumnja se da mogu biti toksični za središnji živčani sustav i jetru, no zbog male sposobnosti migriranja smatraju se sigurnima. Spojevi s olovom (olovni sulfati i stearati) koji se primjenjuju kao toplinski stabilizatori imaju nisku cijenu, no svi oblici olova su vrlo toksični za ljude. Stabilizatori koji sadrže kadmij mogu uzrokovati oštećenja bubrega i anemiju, te se očekuje prestanak njihove upotrebe. Prihvatljiva alternativa su kalcijevi i cinkovi stabilizatori, koji su skuplji, no neopasni za ljude. Rabe se i stabilizatori na osnovi teških metala.

Kao svjetlosni stabilizatori koriste se polifenil akrilat i p-metilfenil akrilat za zaštitu poli(etilen-tereftalata) (PET).

Većina polimera sastavljena je od organskih, stoga i zapaljivih molekula. Prilikom izgaranja polimera oslobađa se velika količina toksičnih plinova koji mogu uzrokovati gušenje i trovanje. Inhibitori gorenja koji sadrže spojeve halogena zabranjeni su zbog svoje toksičnosti i emisije u plinovitu fazu kad se sustav zagrije. Halogeni spojevi (brom, klor, fluor) uz dodatak antimon-trioksida su vrlo djelotvorni inhibitori, no utječu na mehanička svojstva materijala i predstavljaju opasnost za zdravlje. Borci za zaštitu okoliša su se, tijekom prošlog desetljeća, zalagali za zabranu inhibitora koji sadrže brom, te je dio proizvođača počeo rabiti ne halogene inhibitore poput fosfatnih estera, aluminij-trihidrida i magnezij-hidroksida. Stabilizator na bazi broma tetrabromofenol bisfenol A (TBPBA) je odobren od strane Europske organizacije za procjenu rizika, zaključeno je da ne

predstavlja opasnost za zdravlje, no oko njega se još vode žestroke rasprave. Polimerna bromirana sprječavala gorenja i ne halogeni polimerni inhibitori gorenja uvode se zato što nemaju nepovoljan utjecaj na zdravlje i okoliš. Nastoje se rabiti proizvodi koji ne sadrže halogene spojeve (e. *halogen-free products*).

Upijala kisika mogu biti ukomponirana u sam polimerni materijal ili zapakirana u paketiće koji se stavljaju u polimerne posude (npr. za hranu). Apsorbiranjem kisika u posudama s hranom zaustavljaju razvijanje aerobnih bakterija, plijesni i drugih uzročnika kvarenja. U vrećicama unutar posuda rabe se željezni oksid i soli nezasićenih masnih kiselina. Upijala se uspješno primjenjuju u PET bocama, npr. u pivarskoj industriji.

3.4. Utjecaj migrirajućih tvari na okus i miris

Određeni broj dodataka posjeduje neugodne mirise koji, iako izravno ne utječu na ljudsko zdravlje, imaju utjecaj na kvalitetu života. To su neki monomeri (npr. stireni), amini (koji se upotrebljavaju u poliuretanskim pjenama), fenoli, merkaptani, peroksidi, aldehidi, ketoni, alkoholi, te neka omekšavala i usporavala (npr. usporavala gorenja). Kad te tvari migriraju ili dođu u dodir s hranom, čak i u vrlo malim (ppm) količinama, mogu pokvariti organoleptička svojstva hrane.

Postoji nekoliko načina za smanjenje ili eliminiranje tih tvari i to zamjenom s tvarima manje neugodnog mirisa (npr. zamjena fenolnih stabilizatora koji se rabe u PVC-u sa stabilizatorima na bazi cinka), korištenjem tvari koje apsorbiraju neugodne mirise (poput sintetskih zeolita), smanjenjem monomera u polimerima, te upotrebom antimikrobnih tvari (da se spriječi emisija pljesnivih mirisa od strane bakterija i gljivica). Postoje i razne druge metode poput dodavanja dodataka ugodnog mirisa i ispiranje polimera u posebno spravljenim otopinama [2].

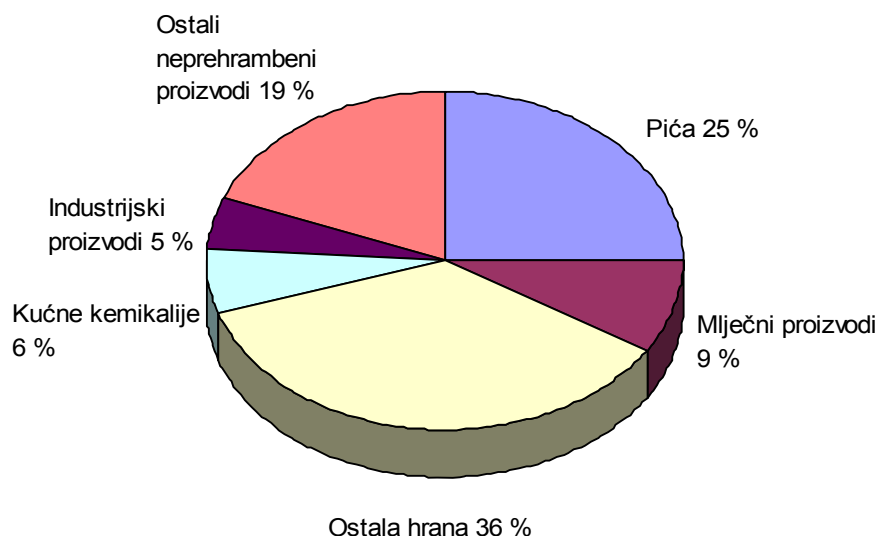
3.5. Prihvatljivi dnevni unosi dodataka

Nakon obavljenih ispitivanja dodataka koji se koriste u polimernoj industriji, dobiveni rezultati služe kao osnova za utvrđivanje prihvatljivog dnevnog unosa (*Acceptable Daily Intake*, ADI). ADI se definira kao ona količina tvari koja se može svakodnevno unositi u

organizam, čitav životni vijek čovjeka bez ikakvog rizika za zdravlje. Prihvatljivi dnevni unos za svaki dodatak pojedinačno, izražava se u mg/kg tjelesne mase čovjeka. Npr. u prehrambenoj industriji, praćenjem unosa namirnica koje se konzumiraju svakodnevno te praćenjem količina dodataka koji migriraju iz polimera u te namirnice, utvrđuju se stvarni dnevni unosi tih dodataka te se može ocijeniti prelaze li prihvatljive dnevne unose [5].

4. POLIMERI U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE

Oko polovice svih polimera koji se prerađuju u Europi rabi se za proizvodnju ambalaže. U 2007. je to iznosilo 18,2 milijuna tona materijala što je donijelo posao vrijedan oko 54 milijarde eura. Upravo Slika 4.1 pokazuje njihovu krajnju upotrebu u industriji ambalaže u Europi [6].



Slika 4.1. Krajnja upotreba polimera za ambalažu u Europi 2007 [6]

U prehrambenoj industriji polimeri se najviše primjenjuju za pakiranje prehrambenih proizvoda. Industrija ambalaže je po primjeni polimernih materijala na prvom mjestu. Svrha im je da održe hranu što duže svježom stvaranjem kontrolirane atmosfere, te da spriječe kvarenje hrane. Mnogobrojna plastična ambalaža prikazana je slikom 4.2. Gumeni proizvodi se rijetko koriste u pakiranju s iznimkom kod čepova za boce, gdje se elastomer stavlja u čep u kojem služi kao brtvilo. U procesu proizvodnje hrane guma dolazi u kontakt s hranom preko pokretnih traka, pumpi i ostalih strojeva za preradu hrane.

Polimeri se upotrebljavaju za ambalažu zbog lakog načina proizvodnje, izvrsne kombinacije svojstava kad se koriste s nekim drugim materijalima, kemijske postojanosti i inertnosti u dodiru s hranom, zbog lake sterilizacije, estetskog izgleda i male mase [2].



Slika 4.2. Plastična ambalaža [7,8]

U industriji pakiranja posebnu pažnju zauzima farmaceutska ambalaža. Procjenjuje se da će u razdoblju do 2011. godine globalna potražnja za farmaceutskom ambalažom rasti prosječno 5,9 % godišnje, te da će na kraju toga razdoblja potražnja iznositi 34 milijarde američkih dolara. Posebnu pažnju privlače posebne vrste proizvoda, kao što su zatvarači nepristupačni djeci i pogodni za starije osobe, zatvarači osigurani protiv otvaranja, zatvarači s vidljivim etiketama, itd (slika 4.3). Potražnja za ovakvim proizvodima će rasti zbog sve strožih propisa u farmaciji i industrijskih normi koje pokrivaju područje sigurnosti primjene i jednostavnosti upotrebe ambalaže [9].



Slika 4.3. PE-HD vrećice s posebnim zatvaračem [10]

4.1. Polimeri u prehrambenoj industriji

Najviše se upotrebljavaju plastomeri (preko 90 %) i to polietilen (PE), polipropilen (PP), poli (vinil-klorid) (PVC) i polistiren (PS). Ostatak čine duromeri, kompoziti, elastomeri i elastoplastomeri (TPR). Unutar plastomera najviše se primjenjuju PE i PP (oko 65 %), a slijede ih poli(etilen-tereftalat) (PET), PVC i PS. Za specifične namjene rabe se poli(metil-metakrilati) (PMMA), poliamidi (PA) i polikarbonati (PC). Postoji nekoliko različitih oblika (tipova) ambalaže. Najčešće upotrebljavane su folije za pakiranje (uglavnom načinjene od PE, PP i PVC), posude (boce, konzerve i dr. najčešće načinjene od PVC, PET i PE), polimerne pjene (kao zaštitna ambalaža, a načinjene od PS, PE, poliuretana (PUR) i dr.) i strukturna ambalaža (kutije načinjene od PVC, PC i PMMA). Neki oblici ambalaže prikazani su na slici 4.4. Oko 70 % folija za pakiranje u Europskoj uniji su različiti polietileni [1,2].



Slika 4.4. Plastična ambalaža za pakiranje hrane [11,12,13,14]

4.2. Utjecaj širokoprimjenjivih polimera na zdravlje

U većini slučajeva su za ambalažu važna svojstva propusnost za kisik i vodenu paru, te propusnost za CO₂ (kod gaziranih pića). Upravo iz tog razloga koriste se višeslojni polimeri jer oni pružaju dobru kombinaciju tih svojstava uz prihvatljivu cijenu. Kada se ukomponira zajedno nekoliko polimera u višestruke tanke slojeve može se spojiti nekoliko svojstava (npr. slojevi PE su nepropusni za vodu, a slojevi poli(vinil-alkohola) (PVAL) su nepropusni za ulje). No, pri korištenju višeslojnih struktura mora se uzeti u obzir mogućnost višestruke migracije tvari (migracija se može dogoditi iz raznih slojeva, budući da svaki sloj može imati različite dodatke kao što su ftalati i bisfenol A koji se primjenjuju kao omekšavala). Te kontaminirajuće kemijske tvari mogu doći u dodir s hranom migracijom ili preći u plinovitu fazu, te ih čovjek može udahnuti. Nedostaci takvih višeslojnih polimera su u pogledu njihova zbrinjavanja kao otpada.

Plastične folije za pakiranje se obično koriste s bojilima čija svrha je stvaranje vizualne privlačnosti za kupce. Svojstva tih otisaka također treba ispitati jer i te tvari mogu biti toksične i migrirati kroz tanki polimerni sloj u samu hranu [2].

Veliki broj dodataka rabi se za poboljšanje izvedbe, izgleda i proizvodnje materijala za pakiranje hrane, te se stalno i nadopunjuju odredbe zakona o njihovom korištenju. EU direktiva 2002/72/EC (i amandman 2004/19/EC) sadrže listu procijenjenih monomera i dodataka i pripadajuće specifične granične vrijednosti migracije (e. *specific migration limit*, *SML*). SML je količina tvari u miligramima (mg) dopuštena da migrira iz polimera u 1 kilogram (kg) hrane. Trenutno za dodatke postoji nepotpuna lista. Neke tvari u polimernim materijalima koje mogu migrirati u zapakirani sadržaj i potencijalno imati negativan utjecaj na zdravlje čovjeka prikazane su tablicom 4.1.

Što se tiče antioksidansa - stabilizatora, najdjelotvornijima se smatraju fosfit i fosfonit, najskuplji su organotin stabilizatori, a olovne tvari su najjeftinije. Za materijale koji dolaze u dodir s hranom, Uprava za hranu i lijekove (*Food and Drug Administration*, *FDA*) i Njemačko ministarstvo zdravstva (*Bundesgesundheitsamt*, *BGA*), preporučaju kapljevite antioksidanse temeljene na vitaminu E, koji su razvijeni kao patentirani sustavi. Postoje i

stabilizator visoke čistoće tris-nonilfenil fosfit, i novi fosfid antioksidans koji su odobreni od strane FDA.

Tablica 4.1. Popis tvari u polimernim materijalima koje mogu migrirati u zapakirani sadržaj[2]

Vrsta polimera	Primjena	Tvari
PE-LD	Vrećice, razne posude za čuvanje hrane	Razni antioksidansi
PE-HD	Vrećice, boce za mlijeko	Razni antioksidansi
PVC	Folije i posude za čuvanje mesa i slastica	Omekšavala (uglavnom ftalati), razni stabilizatori i ioni teških metala
PET	Boce za vodu i gazirane sokove, limenke piva	Acetaldehid
PP	Čepovi za boce, slamke za pića	Razni stabilizatori, butilirani hidroksil toluen (BHT)
PS	Čaše, čašice za jogurt, razni podlošci za hranu	Stiren (akumulira se u tjelesnoj masnoći)

Od omekšavala se obično poliesteri, temeljeni na masnoj kiselini, preferiraju za upotrebu u materijalima koji dolaze u dodir s hranom jer imaju vrlo nisku razinu migracija. Sojino i laneno ulje rabe se kao omekšavala bez migracije.

Bojila i pigmenti s obzirom na moguću toksičnost i izlučivanje mogu biti problematični [2].

Kod plastičnih boca, posuda i drugih oblikovanih plastičnih proizvoda za pakiranje najviše se rabe različiti PE materijali (slika 4.5), a slijede ih PET, te na kraju PVC (više u EU, a manje u Sjevernoj Americi). Unutar spomenutih, primjena PET-a je u rastu jer on ima nekoliko prednosti (u odnosu na PE i PVC). Najprikladniji je za vruća (topla) punjenja, otporan je na mikrovalove (može se koristiti u mikrovalnim pećnicama) i ima visok stupanj prozirnosti. Ima bolju ravnotežu propusnosti plinova i višu nepropusnost za kisik i CO₂. Postoji i nova generacija PET mješavina (PET / poli(etilen-naftalat) mješavine ili kopolimeri, sličnih karakteristika kao staklo i izdržljivosti kao konzerve) [2].



Slika 4.5. PE-HD boce i posude [15]

Plastične pjene i otporna (čvrsta i sigurnosna) plastična pakovanja primjenjuju se za čuvanje sadržaja unutar ambalaže od okolišnih uvjeta ili za čuvanje okoliša od sadržaja ambalaže (od mehaničkih povreda, kontaminacije ili curenja otrovnih tvari), te za zaštitu od udaraca i vibracija (pjene) [2].

Elastomeri se u ambalaži rijetko koriste, kao što je već spomenuto, no ipak postoji niz situacija u kojima dolaze u dodir s hranom, stoga treba razmotriti njihov utjecaj na zdravlje. S obzirom da su sastojci elastomera vrlo složeni jer sadrže veliki broj dodataka (oko 10-15), postoji i niz mogućih migrirajućih tvari. Najčešći tipovi kaučuka koji se upotrebljavaju u dodiru s hranom: prirodni kaučuk (NR), akrilonitril/butadienski kaučuk (NBR), etilen/propilenski kaučuk (EPM), etilen/propilen/dienski kaučuk (EPDM), silikonski kaučuk (MQ) i butadienski kaučuk (BR). Obično mala količina monomera i oligomera ostaje na kraju polimerizacije, poput stirena, akrilonitrila i izocijanata, koji su male molekulne mase i mogu migrirati na površinu. To može biti od velike važnosti, osobito zbog nekih otrovnih monomera kao što je akrilonitril. Moraju se odrediti dopuštene količine za primjene koje dolaze u doticaj s hranom (koncentracija slobodnih monomera, maksimalno dopuštena je 1 mg/kg). Isto tako, tijekom umreživanja nastaju novi neželjeni proizvodi koji uz neizreagirane dijelove ubrzavala mogu migrirati u hranu, te predstavljati opasnost za zdravlje. Određena ubrzavala, poput tiurama, mogu dovesti do stvaranja kancerogenih

nitrosamina. U gumarskoj industriji upotrebljavaju se razni ugljikovodikovi dodaci koji imaju ulogu omekšavala, a neki od njih se smatraju kancerogenima [2].

4.2.1. Bisfenol A

Stabilizator bisfenol A (BPA) je industrijska kemikalija, kemijskog naziva 2,2-bis (4-hidroksifenil) propan, koja je sintetizirana još početkom prošloga stoljeća. No prvi je put primijenjena tek pedesetih godina, kada je razvijen novi plastični materijal, polikarbonat, koji je kao osnovnu gradivnu jedinicu imao upravo bisfenol A. U Europskoj uniji bisfenol A proizvode četiri tvrtke na šest proizvodnih lokacija, ukupno oko 700 000 tona godišnje. BPA se najviše upotrebljava u proizvodnji polikarbonata (71 %) i epoksidnih smola (25 %). Manje se rabi u proizvodnji fenolnih smola, nezasićenih poliesterskih smola, poliola/poliuretana i modificiranih poliamida, za proizvodnju prevlaka (unutarnjih zaštitnih slojeva) konzervi i metalnih poklopaca, presvlaka u spremnicima za čuvanje vode i bačvama za vino, za toplinski osjetljivi papir, kapljevina za kočnice, te u proizvodnji i preradbi PVC-a [16].

Najvjerojatniji način unosa bisfenola A je oralno, odnosno hranom i pićem u koje je otpuštanjem i migracijom ušao BPA koji se nalazi u ambalaži, s obzirom na to da se polikarbonat rabi za izradbu bočica za hranjenje dojenčadi (slika 4.6), te za izradbu tanjura, čaša, vrčeva, lončića, posuđa za mikrovalne pećnice i spremnika za čuvanje hrane.



Slika 4.6. PC bočice s bisfenolom A [17]

U svibnju 2005. objavljene su dvije znanstvene studije koje upozoravaju da bisfenol A, u vrlo niskim koncentracijama, izaziva niz teških poremećaja kod laboratorijskih životinja. U nanogramskim i pikogramskim količinama taj kemijski spoj može uzrokovati ubrzano spolno sazrijevanje ženki, hormonske poremećaje kod mužjaka, povećanje prostate i pad broja spermija, povećanu smrtnost fetusa, kromosomske poremećaje, narušavanje imuniteta te poremećaje u ponašanju poput hiperaktivnosti, agresivnosti i poremećaj spolne orijentacije [18].

U poznatom znanstvenom časopisu *Environmental Health Perspectives* dvojica znanstvenika objavila su vrlo opsežan komparativan pregled svih znanstvenih radova u kojima se ispituju biološki i toksikološki učinci bisfenola A. Od ukupno 115 znanstvenih radova, u njih 94 dokazani su štetni učinci bisfenola A i to u koncentracijama koje su niže od službeno dopuštene dnevne doze za ljude (50 µg/kg tjelesne mase). Navodi se da je većinu preostalih znanstvenih radova, u kojima nisu uočena štetna djelovanja bisfenola A, financijski podupirala industrija plastike [18].

Tijekom 2007. Europska agencija za sigurnost hrane (e. *European Food Safety Authority*, EFSA) povećala je dopušteni dnevni unos bisfenola A za čak 5 puta u odnosu na onaj koji je bio predložen 2002., s 10 µg/kg na 50 µg/kg tjelesne mase.

U znanstvenom časopisu *Proceedings of the National Academy of Sciences* Barry Timms i suradnici pokazali su kako bisfenol A štetno utječe na fetalni razvoj prostate i mokraćovoda. Mikroskopske promjene često su neuočljive pri rođenju, ali dovode do kasnijih problema s funkcijom prostate (povećanje prostate) i razvoja tumora. U eksperimentima su primijenjene dnevne doze od samo 10 µg/kg tjelesne mase, dakle pet puta manje od one doze koja je službeno proglašena sigurnom. Znanstvenici su također uočili da pri vrlo visokim koncentracijama bisfenola A, ne dolazi do opisanih toksikoloških učinaka. Takvo otkriće, za neke je paradoks iako je odavno poznato u području endokrinologije, i izazov je za standardnu toksikologiju. Stoga su sve službeno utemeljene vrijednosti dopuštenih ili preporučenih doza za različite kemikalije upitne i podložne znatnim korekcijama jer se temelje na preuskom rasponu ispitivanih koncentracija [16,18].

Zanimljivo je navesti rezultate zajedničkog istraživanja švicarskih i norveških znanstvenika koji su ispitali PC bočice četiriju proizvođača. Njihov je cilj bio ispitati postoji li rizik izlaganja dojenčadi višim koncentracijama bisfenola A od dopuštenoga dnevnog unosa. Migracijom se ispustilo najmanje BPA, a veće količine otpuštene su zbog razgradnje polikarbonata. Budući da nema normiranih uvjeta ispitivanja za određivanje otpuštanja razgradnjom polimera, istraženi su najgori mogući scenariji. Pritom su bočice ispitivane pod uvjetima koji nisu uobičajeni za normalnu uporabu, npr. rabljeni su deterđenti više alkalnosti od uobičajenih deterđenata. Sva ispitivanja pokazala su da je i pod ekstremnim uvjetima količina BPA, koja se oslobodi iz polikarbonatne bočice, mnogo niža od dopuštenoga dnevnog unosa za dojenčad. Starenjem bočice pojačanim pranjem dolazi do otpuštanja nešto veće količine BPA, no također znatno ispod razina koje bi mogle dovesti do bilo kakve opasnosti za zdravlje. Najgori scenarij, pri kojem se ispustilo najviše BPA u piće u bočici (oko 500 mg/L), dogodio se kada je bočica u perilici bila koso položena pa deterđent nije mogao potpuno isteći iz bočice, te se nije posve isprao prije sušenja. Međutim, i pri tom scenariju, koji nije jako vjerojatan, koncentracije BPA bile su bitno niže od dopuštenog dnevnog unosa.

No Europska uprava za sigurnost hrane nakon pregleda svih tih istraživanja zaključila je sljedeće:

1. rezultati mnogih istraživanja na glodavcima ne mogu se ponoviti (nisu reproducibilni) pa se stoga ne mogu smatrati relevantnima za donošenje zaključaka.
2. bitne su razlike u brzini apsorpcije i izlučivanja BPA između ljudi i glodavaca. Ljudi metaboliziraju i izlučuju BPA brže od glodavaca, što umanjuje važnost rezultata istraživanja o utjecaju malih doza BPA na glodavce u procjeni rizika za ljude.
3. rezultati istraživanja dokazuju da su miševi posebno osjetljivi na estrogen. Bisfenol A djeluje kao slab estrogen, što je poznato već godinama, no istraživanja nisu pokazala nikakav štetan utjecaj pri višim dozama bisfenola A, što povećava sigurnost zaključka o neštetnosti bisfenola.

Budući da je ljudska izloženost bisfenolu A znatno ispod dopuštenoga dnevnog unosa, zaključak Agencije je da bisfenol A ne predstavlja nikakav rizik za ljudsko zdravlje pri niskim razinama kojima bi ljudi, uključujući dojenčad i djecu, mogli biti izloženi tijekom uporabe proizvoda koji ga sadržavaju.

Prema zakonodavstvu EU, kao i u SAD-u i Japanu, dopuštena je uporaba BPA u materijalima koji dolaze u dodir s hranom. Utjecaj BPA na plodnost i reprodukciju te endokrini (hormonski) sustav tema je brojnih rasprava povezanih s izvješćima o utjecaju malih doza BPA na glodavce. No u ljudskom se tijelu bisfenol A jako brzo pretvara u metabolit, odnosno proizvod metabolizma koji nema nikakav estrogene utjecaj i izlučuje se putem bubrega, dakle mokraćom iz organizma [16].

4.2.2. Politetrafluoretilen (PTFE)

Politetrafluoretilen, trgovačkog naziva *Teflon* zaokupio je posebnu pažnju u javnosti kao vrlo toksičan materijal. Otkriven je još 1938. godine prilikom proizvodnje atomske bombe. Primjenjuje se kao neljepljivi (na vodu i masnoće) toplinski postojan materijal. Može se rabiti na temperaturama između -200 i $+260$ °C, na kojima zadržava svoja svojstva. Zbog svojih karakteristika rabi se kao završni premaz na tavama (slika 4.7), raznoj ambalaži i namještaju. Njegovo moguće štetno djelovanje na zdravlje se ispoljava ako se zagrije na temperaturu višu od 260 °C, jer iznad te temperature je moguće otpuštanje teflonskih para koje su toksične. Udisanje tih para izaziva tzv. teflonsku gripu čiji su simptomi slični simptomima obične gripe (kašalj, povišena tjelesna temperatura i bol u grlu). Agencija za zaštitu okoliša (e. *Environmental Protection Agency, EPA*) je 2005. godine izvijestila da je perfluoro-oktanska kiselina (PFOA) koja se primjenjuje u izradi politetrafluoretilena vjerojatno kancerogena. Politetrafluoretilen je odobren još od 1960. godine od FDA kao materijal siguran za zdravlje. Međunarodna agencija za istraživanje raka (e. *International Agency for Research on Cancer, IARC*) iznosi da nema dovoljno dokaza o kancerogenom djelovanju politetrafluoretilena na ljude i životinje [2,19].



Slika 4.7. Tave prevučene politetrafluoretilenom [20,21]

5. POLIMERI U MEDICINI I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE

5.1. Vrste polimera u medicini i njihova ekonomska značajka

Medicinska industrija svake godine troši 3,5 - 4 milijuna tona polimera, te uz godišnju stopu rasta od 6 do 10 % predstavlja jedno od najzanimljivijih područja primjene polimera. Polimeri su našli primjenu u medicini zbog svoje kemijske inertnosti i postojanosti na dezinfekcijska sredstva, koroziju i sterilizirajuće uvjete, zbog dobrih mehaničkih svojstava (čvrstoće i otpornosti na udarce), zbog mogućnosti preciznog oblikovanja u završne oblike, te relativno niske cijene. Biokompatibilnost je osnovna sigurnosna mjera za medicinske polimere. Završni medicinski proizvod mora biti biološki siguran i u skladu sa odgovarajućim standardima (ISO 10993, EN 30993, f+FDA 21 CFR 58), odnosno biokompatibilan, te ne smije proizvoditi nikakve suprotne efekte. To široko područje primjene uključuje uređaje i aparate, dijagnostički pribor, medicinske implantate, te najraznovrsniju ambalažu za pakiranje lijekova, kao i sav pribor i sredstva koje medicina koristi (slika 5.1). Udio polimernih materijala u medicinskoj opremi trenutno iznosi oko 50 % [22].



Slika 5.1. Medicinska oprema [23]

Najviše primjenjivani materijali u medicini su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), i poli(vinil-klorid) (PVC) koji obuhvaćaju oko 80 % ukupne potrošnje. Preostalih 20 %

čine konstrukcijski plastomeri, kao što su polikarbonati (PC), poliamidi (PA), poliuretani (PUR), poliesteri (PEST) i različiti kopolimeri [2,22].

PP, kao vodeći materijal na tržištu, obuhvaća gotovo 28 % tržišta medicinske ambalaže i njegov rast se prognozira s relativno visokom stopom od 5 % godišnje [22].

Odmah iza njega slijedi PVC koji se najviše rabi za ambalažu, laboratorijski pribor, kao oprema za dijalizu, vrećice za krv, maske za kisik i ostalu medicinsku opremu i pomagala. PVC je jeftin materijal, lako se prerađuje, čvrst je i proziran, a može se nabaviti kao krut i fleksibilan, sa svim varijantama između. Lako se veže s bilo kojim polimernim materijalom, što kod drugih materijala nije uvijek slučaj. Izdržljiv je na visoke temperature i kemikalije koje se rabe prilikom sterilizacije [2,22].

Ovdje je važno spomenuti PC, koji je ranije spomenut, a vezano za bisfenol A. U medicini se rabi za dijelove inkubatora, dijalizatora te infuzijskih sustava, a upravo odlična svojstva tog materijala, kao što su krutost, čvrstoća i toplinska postojanost, omogućuju sterilizaciju i ponovnu uporabu svih tih komponenata [16].

5.2. Utjecaj polimera na zdravlje

Najveći problem se veže s dodatkom di-2-etil heksil ftalatom (DEHP) koji se najčešće primjenjuje kao omekšavalo kod PVC-a. FDA zahtijeva smanjenje upotrebe plastifikatora DEHP zbog pretpostavki o njegovom štetnom utjecaju na zdravlje. Pokazalo se da određena količina omekšavala može migrirati iz cjevčica u pacijente. Preporuča se upotreba manje štetnog dioktil adipata (DOA). Iako razne ekološke udruge čine velike napore da se smanji udio PVC-a na tržištu SAD-a i Europe, ove kampanje postižu marginalne efekte jer je primjena PVC-a i dalje na visokoj razini, kao materijala koji je veoma ekonomičan i ocijenjen kao bezopasan od strane industrije ambalaže. Kao toplinski stabilizatori kod PVC-a rabe se razni spojevi kalcija i cinka, dok su djelotvorniji barij-cink dodaci u mnogim zemljama ograničeni u upotrebi [2,22,24].

Silikonski polimeri nalaze se u mnogim primjenama, uključujući zavoje za povrede, crijeva, katetere, vanjske proteze i implantate. Najnovija primjena silikona je kod dijelova zglobova

prstiju i dijela stopala. Iako nije pronađena nikakva veza između implantata i pojave karcinoma grudi ili bolesti pada imuniteta, vode se značajni sudski sporovi u SAD-u [22].

5.3. Najnovije upotrebe polimera u medicini

Znanstvenici iz Georgie uspješno su testirali nove polimerne mikročestice koje imaju obećavajuću sposobnost dostavljanja lijeka izravno u upalne stanice. Niren Murthy i suradnici s *Emory University School of Medicine* u Georgiji opisuju uspješne pokuse na kulturi stanica s mikročesticama koje sadrže superoksidnu dismutazu (SOD). SOD je potencijalan lijek za upalne bolesti jer deionizira reaktivne oblike kisika. Zapreka kliničkoj uporabi SOD-a je manjak sustava dostave u stanicu. Nove polimerne mikročestice imaju nekoliko prednosti u odnosu na ostale potencijalne dostavne sisteme. Čestice ostaju očuvane dok ne dosegnu kiseli okoliš. Tada se polimeri razlažu i otpuštaju SOD izravno na mjesto nastanka upale [25].

Nedavno je razvijena nova umjetna kost dovoljno čvrsta da neko vrijeme zamijeni ljudsku kost, ali i dovoljno porozna da se može premrežiti krvnim žilama, te da se tijekom vremena razgradi i neškodljivo otkloni iz ljudskoga organizma. Materijal upotrijebljen za tu namjenu nazvan je *Plasti-Bone*, a radi se o biorazgradivoj plastici prevučenoj keramikom [26].

6. POLIMERI U OSTALIM GRANAMA INDUSTRIJE I NJIHOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE

Postoji još puno raznih područja u kojima se polimeri primjenjuju. Općenito, uporaba polimernih materijala postala je vrlo važna ili pretežna u područjima ambalaže, elektroindustrije i elektroničke industrije, u kemijskoj industriji, brodogradnji, transportu, zrakoplovnoj industriji, graditeljstvu, poljoprivredi i širokoj potrošnji. Tomu treba dodati primjene u športu, hidrometalurgiji, u iskorištavanju solarne energije i slično. Drugim riječima, u gotovo svim područjima ljudske materijalne djelatnosti [27].

6.1. Graditeljstvo

Graditeljstvo je po primjeni polimernih materijala trajno na drugome mjestu, odmah iza ambalaže. Zbog svojih karakterističnih svojstava kao što su relativno niska gustoća, lagana preradba, niska električna provodnost te dobra zvučna i korozijska zaštita, polimeri se sve više koriste kao konstrukcijski materijali. Slika 6.1 prikazuje jednu od najčešćih primjena u graditeljstvu, a to je PVC profil za izradu prozora. Zahvaljujući razvoju novih materijala i proizvodnih postupaka, polimeri su sve važniji materijal u graditeljstvu. U suvremenim građevinskim proizvodima rabe se uglavnom mješavine raznih vrsta i skupina polimernih materijala. Najčešće se upotrebljava PVC, a slijede ga PS, poliuretan (PUR), poliolefin (PO), epoksid (EP) i drugi. Najveći izvor mogućeg štetnog djelovanja su tvari koje inhalacijom ulaze u čovjekov organizam npr. hlapljive organske kemikalije (e. *volatile organic chemicals*, VOC) u zatvorenim prostorijama, te stvaranjem dioksina i ostalih štetnih tvari prilikom gorenja (mogući požari na građevinama) [2].

VOC su hlapljive kemijske tvari sadržane u polimerima, te zbog njih polimeri imaju jak, često puta neugodan miris. To su razni dodaci (npr. amini, fenoli, peroksidi, aldehidi, ketoni, alkoholi, itd.), stabilizatori i usporavala, katalizatori i ostali. Svaki od njih ima svrhu oplemenjivanja polimernih tvari.

Postoje razne metode mjerenja i otkrivanja VOC isparavanja, a to su npr. standardne analitičke metode kao što su plinska kromatografija/masena spektroskopija ili plinska

kromatografija/diferencijalna pokretna spektrometrija. Bolji način je pomoću elektroničkih *noseva* (elektronička plinska osjetila) koji su posebno razvijeni u tu svrhu i mogu otkriti i izmjeriti vrlo niske koncentracije isparavanja već od nekoliko ppb-a (e. *parts per billion*) [2].



Slika 6.1. PVC profil za prozor [28]

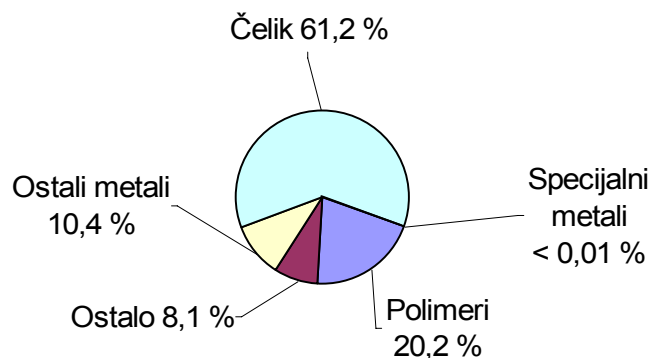
6.2. Prometna industrija

Danas se od sredstava javnoga prijevoza koji uključuje željeznicu, tramvaje, prigradske i podzemne vlakove, autobuse, zrakoplove i brodove očekuje mnogo više od same funkcije prijevoza. Npr. autobusi moraju biti niskopodni kako bi ulazak u njih bio što jednostavniji, te moraju imati što veći broj udobnih sjedala. Nadalje, moraju biti što tiši i trošiti što manje goriva. Upravo uporaba plastike pridonosi udovoljavanju spomenutim zahtjevima. Prijevozna sredstva su sigurnija jer se dijelovi načinjeni od plastike mogu oblikovati zaobljeni, bez oštih bridova. Plastika je znatno lakša u usporedbi s drugim materijalima, pa su i prijevozna sredstva u koja se ugrađuju plastični proizvodi lakša. Plastični su materijali dobra zaštita od buke, vrućine i hladnoće, a sve se više rabe i za izradbu konstrukcijskih elemenata. Sve to dovodi do znatnoga sniženja mase vozila, a time i potrošnje goriva te emisije CO₂ [29].

U današnjim zrakoplovima znatno se povećala količina plastičnih dijelova. Time se štede milijuni litara kerozina i smanjuje emisija CO₂. Veliki zrakoplovi, kao npr. novi *Airbus A 380*,

sadržavaju sve više plastike. U spomenutom modelu ima 25 % kompozitnog materijala, 22 % plastike ojačane ugljikovim vlaknima i 3 % laminata na osnovi aluminija i plastike, nazvanoga *Glare*. Upravo su novi materijali i učinkovitost *Airbusa A 380* doveli do sniženja troškova za 15 do 20 % po prijeđenome kilometru, a istodobno je i omogućen 10 % dulji dolet [29].

Automobili bi trebali imati nižu potrošnju goriva, biti sigurni, pouzdani, udobni i ekonomični, a tomu moraju pridonijeti materijali koji se koriste u njihovoj proizvodnji. Upravo se plastika pokazala najboljim izborom, a njezin se udio i namjena u automobilima sve više povećava. Automobili su početkom 70-ih godina prošloga stoljeća imali težinski samo 5 % plastike, dok je u današnjim automobilima udio plastike prešao 15 % (slika 6.2). Razlog je tome cijeli niz mogućnosti koje nudi uporaba plastike. Naime, danas je moguće načiniti polimerne materijale točno definiranih svojstava, a važna je i mogućnost preradbe plastike pri niskim temperaturama. To je omogućilo uporabu plastike u gotovo svim automobilskim dijelovima i sklopovima koji se ugrađuju u današnje automobile [29].



Slika 6.2. Udio materijala u Mercedesu A-klase [30]

Pojava povećanja široke uporabe novih plastičnih materijala s različitim svojstvima, koja su dobivena dodavanjem raznih dodataka, sa sobom veže i moguće negativne utjecaje na zdravlje. Npr. u automobilskoj industriji, zamagljivanje automobilskog stakla u novom automobilu se događa zbog ispuštanja kemijskih tvari (VOC) iz poliuretanske pjene i PVC

navlaka sjedala. Novi automobilske pneumatici takoder ispuštaju hlapljive kemijske tvari sadržane u kaučuku [2].

6.3. Poljoprivreda

Polimeri zauzimaju važno mjesto u poljoprivredi. Koriste se kao folije za malčiranje tla, koje služe kao zaštita od korova, podižu temperaturu tla i čuvaju vlagu, čime omogućuju raniji početak berbe i povećanje prinosa za 200 do 300 %. Kontejneri koji se koriste pri proizvodnji presadnica kao i mreže za potporu biljaka penjačica rade se od PS i PE-HD. Današnja proizvodnja povrća i cvijeća ne može se zamisliti bez plastenika, visokih i niskih tunela. Slika 6.3 prikazuje primjere plastenika i PS kontejnera. S obzirom da polimeri dolaze u kontakt s tlom ili se čak miješaju s njim (biorazgradive folije) treba biti oprezan pri njihovoj upotrebi. Prekomjerni ostaci iona teških metala mogu se akumulirati u tlu, te time utjecati na usjeve (hranu) ili se mogu ispirati i predstavljati opasnost za podzemne vode [2].



Slika 6.3. Plastenici i PS kontejneri [31,32]

7. POLIMERNI OTPAD I NJEGOV UTJECAJ NA ZDRAVLJE I OKOLIŠ

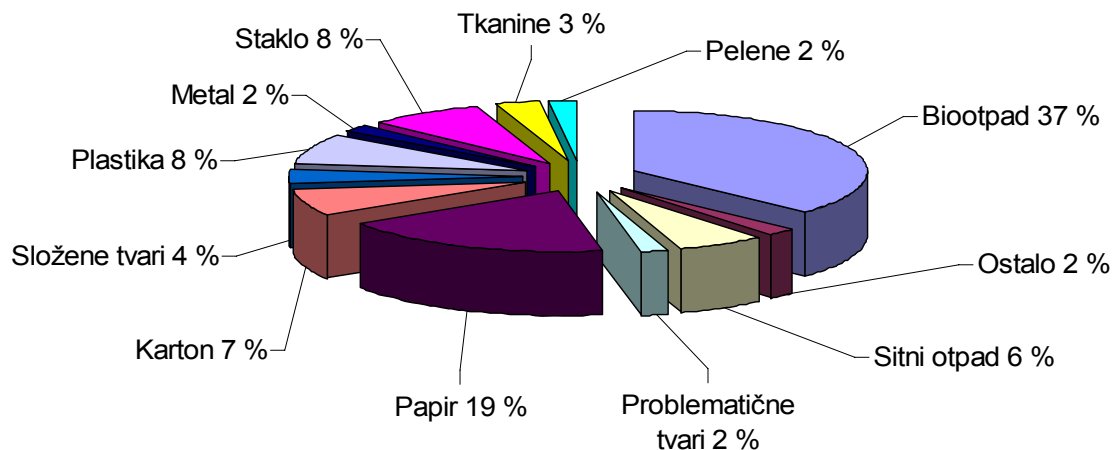
Svaki proizvod, bio on načinjen od drva, stakla, plastike, gume, papira ili metala utječe na okoliš. Taj utjecaj ovisi o različitim čimbenicima tijekom proizvodnje sirovina, proizvodnje tvorevina, uporabe proizvoda, pa sve do njegova konačnog zbrinjavanja. Analiza životnog ciklusa jedna je od metoda kojom se definira, kvantificira i vrednuje utjecaj proizvoda na okoliš od početka proizvodnje do njegova uništenja. Okoliš pritom djeluje kao izvor svih ulaza, ali i kao konačnica svih izlaza iz sustava. Popis utjecajnih čimbenika praktički je neograničen: utrošak materijala i energije, opterećenje vode, zraka i tla, buka, utjecaj na klimu i oštećivanje ozonskog omotača, mogućnosti i troškovi uporabe i uništenja proizvoda itd [33].

Većina su današnjih polimernih materijala sintetski polimeri proizvedeni na osnovi petrokemikalija te su otporni na okolišne uvjete. Odbačena je plastika značajan izvor onečišćenja okoliša, potencijalna opasnost za životinjski svijet. Npr. plastični otpad koji s plovila završi u morima kao što su ostaci užadi, mreža i slično, uzrok je gušenja brojnih morskih sisavaca. Stoga je pravilno gospodarenje plastičnim otpadom od velike važnosti [34].

Ako se razmatraju utjecaji pojedinih materijala na okoliš, dolazi se do zaključka da polimeri imaju manje nepovoljnih utjecaja. Količina energije koja se rabi pri proizvodnji polimera znatno je manja od one koja se rabi pri proizvodnji drugih materijala (npr. staklo, papir). Pri proizvodnji papira više se onečišćuje okoliš nego pri proizvodnji polimera [2].

Već se dugo smatra kako uporaba polimernih dugovječnih materijala nije opravdana za proizvode kratkoga životnoga vijeka, posebice ako se razmišlja o potrošnji neobnovljivih izvora (nafte, zemnoga plina i ugljena), otpadu i zaštiti okoliša. Plastika koje npr. u SAD-u ima u otpadu oko 18 % vol. stvara velike troškove pri gospodarenju otpadom. Brojna su komunalna poduzeća postigla značajne uštede prikupljanjem biološkoga otpada kojega je moguće kompostirati u posebnim spremnicima. Upravo se iz tih razloga brojni naponi usmjeravaju na razvoj razgradljivih polimera, prije svega plastike, posebice za ambalažu i proizvode namijenjene jednokratnoj uporabi [34].

U Hrvatskoj, zemlji koja je u razvoju, još nije toliko izražen problem polimernog otpada kao u nekim razvijenim zemljama, no ipak je u porastu. Sastav komunalnog otpada u Hrvatskoj prikazuje slika 7.1.



Slika 7.1. Sastav komunalnog otpada u Hrvatskoj u masenim postocima [35]

7.1. Osnovni pojmovi

U svrhu očuvanja čovjekovog zdravlja i okoliša u gospodarenju otpadom potrebno se pridržavati određene hijerarhije postupaka:

- sprječavanje nastanka otpada i smanjivanje količine otpada,
- uporaba otpada čija se vrijedna svojstva mogu iskoristiti,
- zbrinjavanje otpada koji nema vrijednih svojstava za oporabljivanje [36].

Tako se dolazi do pojma trajno održivog razvoja koji predstavlja razvitak koji podmiruje današnje potrebe bez ograničavanja budućih generacija u zadovoljavanju njihovih potreba. Jedan od ciljeva je očuvati prirodna i druga bogatstva, a cijeli sustav održivog razvoja utemeljen je kroz povezivanje okoliša, društva i gospodarstva [35].

Oporaba otpada je svaki postupak ponovne obrade otpada radi njegova korištenja u materijalne i energijske svrhe [36].

Pod pojmom recikliranje misli se na preradu materijala radi njegovog ponovnog iskorištenja, osim uporabe otpada u energijske svrhe. Može se reći da je to oponašanje kruženja tvari u prirodi. Uloga recikliranja je poglavito ekonomska i ekološka, a temeljne prednosti su:

1. Čuvanje zaliha neobnovljivih (primarnih) izvora sirovina preradom odbačenih materijala (tzv. sekundarnih sirovina).
2. Ušteda energije pri dobivanju materijala iz sekundarnih sirovina.
3. Zaštita okoliša smanjivanjem količine deponiranog otpada u okolinu [37].

Razlikujemo dvije osnovne podjele uporabe:

- materijalna uporaba koja se pak dijeli na mehaničko i kemijsko recikliranje,
- energijska uporaba koja predstavlja najniži stupanj upotrebljivosti dotrajalog proizvoda kod kojeg se polimer pretvara u energiju (energijsko iskorištavanje).

Kod mehaničkog recikliranja upotrijebljeni polimeri se rabe za proizvodnju novih materijala, dok kod kemijskog recikliranja polimeri se pretvaraju u kemijske spojeve. [2,37].

7.2. Biorazgradivi polimeri

Definicije su biopolimera različite tako da se uz taj pojam vezuje plastika koja se može kompostirati (kompostabilna plastika), biorazgradljiva plastika te razgradljiva plastika.

Kompostabilna je plastika ona koja se biološki razgrađuje tijekom kompostiranja (tijekom 2 do 3 mjeseca u kompostani) na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu u omjerima poput ostalih poznatih kompostabilnih materijala, te tijekom tog procesa ne stvara nikakvu otrovnu emisiju. Biorazgradljiva je plastika ona plastika čija je razgradnja moguća tek s pomoću prirodnih mikroorganizama tijekom određenoga vremena (60 – 90 % otpadnoga materijala tijekom 60 do 180 dana). Razgradljiva je plastika skupina materijala načinjenih na osnovi nafte koja sadrži dodatke s pomoću kojih se njihova kemijska struktura razdvaja u malene čestice. Razgradnja se odvija samo ukoliko se materijal nalazi u određenim uvjetima kao što je ultraljubičasto zračenje, toplina i vlaga. Preostatci nisu hranjivi sastojci za mikroorganizme, te nisu biorazgradljivi niti kompostabilni [34].

Postoje mnogi materijali koji se prerađuju u biopolimere, najzanimljiviji među njima su škrob i mliječna kiselina. Škrob se u ekonomskome pogledu može uspoređivati s petrokemikalijama, a na osnovi škroba izrađuje se nekoliko vrsta biorazgradljive plastike. Danas se već može govoriti o trećoj generaciji bioplastike koja je u cijelosti od škroba, te je i potpuno biorazgradljiva. Prva i druga generacija bioplastike na osnovi škroba nisu u potpunosti biorazgradljive zbog manjega ili većega dodatka sintetskih polimera koji nakon raspada škroba ostaju u obliku malenih čestica. Biopoliester koji se proizvodi od šećera pridobivenog iz biljaka i biljnih ulja, iako otporan na vodu, razgrađuje se u morskoj vodi, zemlji, kompostu, te na odlagalištima otpada bez ikakvog štetnog utjecaja na okoliš [34].

Osim iz obnovljivih izvora biorazgradljiva se plastika može proizvoditi od sintetskih polimera s pomoću bakterija. Naime, bakterija *Pseudomonas putida* pretvara monomer stiren u polihidroksilalkanoat (PHA), biorazgradljivu plastiku koja ima širok potencijalni raspon primjene, prije svega u medicini, od usadaka do podloge za razvoj umjetnoga tkiva. PHA je netopiv u vodi, biorazgradljiv i kompostabilan materijal na čijim se poboljšanjima intenzivno radi prije njegove komercijalizacije [34].

Bioplastika može u potpunosti zamijeniti mnoge postojeće sintetske plastične materijale, te se prerađivati u filmove, folije ili otpreske. No svaki proizvod ima svoje dobre i loše strane, pa tako i biorazgradljivi polimeri. Makar se zahvaljujući njihovoj široj uporabi očekuje pozitivan učin na smanjenje otpada, ipak se i njima mora pristupati oprezno. Ukoliko će proizvodnja biorazgradljivih polimera apsorbirati višak poljoprivrednih proizvoda, te poljoprivredni otpad odnosno ostatak, pozitivni se učinak udvostručuje. Ukoliko će se pak razvijati poljoprivredne kulture namijenjene isključivo industrijskoj preradbi, s obzirom na uporabu različitih zaštitnih sredstava, učinak može biti i negativan. Zasada, istraživanja o upotrebi biorazgradljivih polimera koji bi predstavljali zamjenu za one načinjene sintetskim putem privlače posebnu pažnju, no nisu još završena, najviše zbog nepotpune razgradnje spomenutih materijala ili zbog utjecaja koji bi imali na zdravlje i okoliš [2,34].

7.3. Oporaba širokoprimjenjivih plastomera

Danas se proizvodi više od 50 različitih osnovnih vrsta plastičnih materijala, a glavninu, blizu 80 %, čini pet tzv. širokoprimjenjivih plastomera: polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD), zatim polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS), te poli(etilen-tereftalat) (PET). Najviše je različitih tipova PE-a (38 %), PP-a (25 %) te PVC-a (20 %). U manjem obujmu proizvode se politetrafluoretilen, poliamidi, poliuretani, fenol formaldehidni polimeri, akrilatni polimeri, poli(vinil-acetat), polibutadien, polisiloksani, epoksidni polimeri i dr [27].

7.3.1. Oporaba PET-a i različitih tipova PE-a

Jedna od osnovnih prednosti PET-a kao ambalažnog materijala jest mogućnost uporabe (recikliranja). Od otpadnih PET boca prave se poliesterska vlakna za proizvodnju cipela, prsluka i majica (za izradbu jedne flis majice potrebno je samo 35 PET boca), a mogu se uporabiti i u proizvodima kao što su sagovi ili automobilski dijelovi. No, sve se više reciklirani PET rabi za proizvodnju novih boca (postupak recikliranja *od boce do boce*), budući da posjeduje jedinstvenu karakteristiku da tijekom procesa recikliranja poboljšava svoja svojstva, pa se unatoč različitoj kvaliteti ulaza može postići konstantna kvaliteta proizvoda. Naposljetku, treba napomenuti da je otpadni PET i vrijedno gorivo, s visokim sadržajem energije (23 MJ/kg), što je ekvivalentno energijskom sadržaju drvenog ugljena. Izgaranje PET ambalaže s uporabom energije, bilo samostalno ili s ostalim čvrstim kućnim otpadom, je prema tome energijski opravdano. Izgaranjem PET-a ne stvaraju se dioksini, tvari koje su štetne za ozonski sloj, a količina stakleničkih plinova koja se stvara ne razlikuje se od one količine koja se stvara izgaranjem bilo kojega fosilnoga goriva. Od preostalih tvari koje se mogu naći u plinovima izgaranja, niti jedna nije klasificirana kao otrovna [33].

PE-HD i PE-LD vrećice su ograničene u upotrebi u nekim zemljama kao što su Irska, Njemačka, Južna Afrika, Tajvan i Mađarska upravo zbog problema koje predstavljaju za okoliš. Vrećice stvaraju više vizualni problem, te nanose štetu životinjama (slika 7.2), više nego ljudskom zdravlju. Godišnje tisuće životinja ugiba uslijed zapetljavanja ili gutanja vrećica i to sve zbog čovjekovog nesavjesnog gospodarenja otpadom. Iz tog razloga

istraživanja koja se provode u pogledu razvijanja razgradljivosti polimera su vrlo aktivna. Isto kao i kod PET-a, polietilenske vrećice su visokog stupnja energijske iskoristivosti, te je energijska uporaba jedan od rješenja zbrinjavanja toga otpada [2].



Slika 7.2. Problemi koje stvara odbačena ambalaža [38,39]

7.3.2. Oporaba PVC-a [40]

Najviše PVC-a rabi se u graditeljstvu (u Europi 57 %), gdje ima i najdulje vrijeme trajanja (više od 50 godina), stoga će količina toga otpada sve više rasti. U Europskoj Uniji je 1999. nastalo oko 4,1 milijun tona otpadnog PVC-a, od čega je 3,6 milijuna tona bio otpad nakon uporabe, a 0,5 milijuna tona otpad prije uporabe koji nastaje pri izradbi proizvoda od PVC-a, njihovoj obradbi i ugradnji. U PVC otpadu nastalom nakon uporabe 1 milijun tona potječe iz graditeljskog sektora, isto toliko iz komunalnoga otpada, približno 0,7 milijuna tona potječe od ambalaže i isto toliko od starih vozila i elektrotehničke i elektroničke opreme. Procjenjuje se da će se u EU otpad koji potječe od uporabe PVC-a povećati do 2010. za 30 % i od sadašnjih 3,6 milijuna tona narasti na 4,7 milijuna tona, a do 2020. povećat će se za 80 % i iznositi 6,2 milijuna tona. Po sadašnjem sastavu PVC otpada dvije trećine je mekani, a jedna trećina tvrdi otpad.

Dosad je najčešći način zbrinjavanja svih tipova PVC otpada bilo odlaganje koje je po hijerarhiji zbrinjavanja otpada i najnepoželjnije. U EU se godišnje odloži 2,6 do 2,9 milijuna tona PVC otpada (oko 0,7 % ukupnoga komunalnoga otpada), mehanički se oporabi mali

dio (oko 100 000 tona), a oko 600 000 tona se spali. Procjenjuje se da je u proteklih 30 godina odloženo nekoliko desetaka milijuna tona PVC otpada. Kako se on ponaša u odlagalištu? To je bio predmet studije koju su od 1996. do 1999. izradili stručnjaci triju tehničkih sveučilišta iz Švedske i Njemačke. Ispitivana su bila oba tipa PVC-a, tvrdi i meki. Zaključci su studije bili sljedeći:

- PVC se ne razgrađuje u odlagalištu;
- omekšavala i stabilizatori mogu izaći iz polimera, ali su njihove izmjerene koncentracije u eluatu iz odlagališta ispod praga rizika (ispitivani su eluati odlagališta otpada iz Njemačke, Švedske i Italije), ustanovljeni vinilklorid u deponijskome plinu ne potječe od PVC-a, nego od drugih spojeva klora.

PVC otpad će u odlagalištu komunalnoga otpada pridonijeti stvaranju dioksina i furana ako dođe do požara, ali nije utvrđeno koliko. No, valja naglasiti da je PVC relativno teško zapaljiv materijal zbog visokoga sadržaja klora. Temperature zapaljenja PVC-a (330 do 400 °C) i njegova samozapaljenja (400 °C) znatno su više od vrijednosti temperatura tzv. ekoloških materijala.

Spaljivanje PVC otpada je po učestalosti drugi način zbrinjavanja toga otpada u EU. Većinom se spaljuje u spalionicama komunalnog i bolničkog otpada. Svi kiseli plinovi stvoreni za vrijeme spaljivanja komunalnoga otpada (uz HCl su glavni oksidi sumpora) moraju se neutralizirati prije ispuštanja u atmosferu, za što postoje četiri postupka: suhi, polusuhi, polumokri-mokri i mokri. U svim postupcima nastaju čvrsti ostatci koji predstavljaju opasni otpad, osim u mokrome gdje nastaje tekući otpad, a sve to treba opet zbrinuti. Stoga spaljivanje PVC otpada u spalionicama komunalnoga otpada povisuje cijenu spaljivanja.

PVC je glavni izvor klora u spalionicama komunalnoga otpada, te je njegov prinos emisiji dioksina od 1993. do 1995. bio oko 40 %. Valja naglasiti da je za stvaranje odnosno nestvaranje dioksina bitna temperatura spaljivanja i koncentracija kisika, i da su se zadnjih deset godina emisije dioksina i furana iz spalionica otpada znatno smanjile, ponegdje i za 98 %.

Najpoželjnija prema hijerarhiji zbrinjavanja je mehanička oporaba (recikliranje) PVC otpada ali se nalazi na posljednjem mjestu po količini zbrinjavanja. Ovdje veliku važnost ima odvojeno prikupljanje plastičnog materijala, jer PVC može imati negativni učinak na oporabu druge plastike u miješanom plastičnom otpadu (npr. zbog sličnih gustoća). Ovo je nerazvijeno područje te mnoge tvrtke razvijaju nove metode u rješavanju ovog problema.

7.4. Recikliranje automobilske pneumatike [41]

1992. godine u 12 država EU 65 % rabljenih automobilske pneumatike odlagalo se na odlagališta, a samo 35 % zbrinjavalo se na drugi način.

Deset godina kasnije, u 2002. godini situacija se potpuno izmijenila. U tadašnjih 15 država EU 65 % rabljenih automobilske pneumatike se zbrinjavalo protektiranjem (obnovom automobilske pneumatike), recikliranjem ili uporabom za energetske svrhe, a manje od 35 % je završavalo na odlagalištima.

Recikliranje automobilske pneumatike spada u djelatnosti održivog razvoja jer od rabljenih proizvoda stvara proizvode s novom vrijednosti. Proizvodi dobiveni recikliranjem rabljenih automobilske pneumatike mogu se koristiti u proizvodnji velikog broja novih proizvoda.

Važno je napomenuti da se rabljeni automobilske pneumatici mogu u potpunosti reciklirati, a njihova kemijska i fizikalna svojstva čine ih vrijednim sirovinama.

U svakom obliku guma zadržava svoje inherentne karakteristike uključujući usporen razvoj bakterija, otpornost na plijesan, toplinu i vlagu, sunčanu svjetlost i UV zračenje, kao i na razne vrste mineralnih ulja, većinu razrjeđivača, kiselina ili drugih kemikalija.

Rabljeni automobilske pneumatici nisu toksični niti biorazgradljivi.

Postupkom mehaničkog recikliranja, automobilske pneumatici se trgaju na komade, te postupnim usitnjavanjem prolaze proces odvajanja u kojem se zasebno odvajaju gumeni dijelovi, čelik i tekstil što su osnovne komponente sastava svakog automobilske pneumatike (slika 7.3).

U postupku takvog recikliranja ne stvaraju se nikakve daljnje otpadne tvari i nema popratnih emisija u okoliš (u zrak, vodu ili tlo). Istraživanja su pokazala da je mehanički postupak recikliranja otpadnih automobilskih pneumatika daleko povoljniji za okoliš i prirodu od spaljivanja u energijske svrhe. Upravo recikliranjem kroz gumeni granulat koji ulazi u ponovni ciklus uporabe, čuvaju se prirodni resursi.



Slika 7.3. Recikliranje automobilskih pneumatika [41]

8. ZAKLJUČAK

Polimeri su jedni od najraširenijih materijala u čovjekovoj okolini. Polimerna industrija svake godine bilježi novi porast u proizvodnji tih materijala, najviše u prehrambenoj industriji, graditeljstvu i medicini, a nešto manji rast u ostalim industrijskim granama. Čovjek svakodnevno dolazi u doticaj s tim materijalima na razne načine. Najčešće preko hrane koja je pakirana u tim materijalima, dodiranjem tih materijala i udisanjem tvari koje ti materijali ispuštaju. Tvari koje se nalaze u tim materijalima migracijom prelaze na hranu, čovjekovu kožu i njegov endokrini sustav. Na isti način prelaze u tlo, more, podzemne vode, drugim riječima u cijeli ekosustav. Iz toga razloga je potrebno poznavati kako te tvari utječu na čovjekovo zdravlje i njegov okoliš. Zbog mnogobrojnosti tih tvari, nije moguće za sve njih ispitati i poznavati njihovu toksičnost, kancerogenost ili neki drugi oblik štetnosti. Svakodnevnim istraživanjima dolazi se do novih spoznaja, pa tako i do odgovora na postavljena pitanja.

Važno je napomenuti čimbenike koji utječu na dobivene rezultate istraživanja. Tako ispitivanja o štetnosti pojedinih polimera provode se na životinjama, a dobiveni rezultati ne moraju uvijek biti prenosivi na ljude. Također, jedan od važnih faktora su i uvjeti pod kojima je određena tvar toksična, te se to ne smije zanemariti pri procjenama štetnosti. Bitna je i činjenica tko je naručitelj istraživanja. Tako se dolazi do kontradiktornih rješenja, gdje je po nečijim istraživanjima neki polimerni materijal ne štetan na ljudsko zdravlje, a po drugima ima štetan utjecaj.

Da li su polimerni materijali štetni na zdravlje i okoliš? Na to pitanje može se odgovoriti jedino ako se zna točan sastav pojedinog materijala i ako je on pravilno ispitan propisanim metodama. Ako to nije slučaj može se samo pretpostavljati njegov utjecaj na zdravlje. Te pretpostavke se često puta izokreću i iskorištavaju u negativnom pogledu za polimere. Svjedoci smo brojnih napada na polimernu industriju i na polimerne materijale. Razlog tomu je vječna borba na svjetskom gospodarskom tržištu. Ekonomski gledano, polimerni materijali su jedni od najekonomičnijih materijala u industriji općenito.

Ako promatramo polimere na globalnoj razini onda se slobodno može reći da su oni bezobasni za zdravlje i okoliš, jer ako uzmemo u obzir brojne zagađivače okoliša i razne

druge utjecaje na zdravlje čovjeka poput stresa, načina prehrane, brojnih štetnih sastojaka u hrani i vodi (koje nisu došle iz polimernih materijala), loših čovjekovih navika (npr. pušenje), loše kvalitete zraka (zbog raznih ispušnih plinova), itd., dolazi se do zaključka da polimeri ako i imaju štetan utjecaja na zdravlje, da je on zanemariv. Polimeri se rabe u liječenjima raznih bolesti tako da se od njih ima više koristi nego štete.

Zbog svega navedenog polimeri su bitan materijal budućnosti i baš iz tog razloga će njihova uporaba rast i proširivati se.

9. LITERATURA

1. Čatić, I., Šercer, M.: *Proizvodnja polimernih tvorevina*, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2004.
2. Guneri Akovali : *Plastics, Rubber and Health*, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, 2007.
3. Kemi (Švedska kemijska agencija): *PVC*,
www.kemi.se/templates/Page_4264.aspx, 10.2.2009.
4. ECPI : *Health And Environmental Information*,
www.phthalates.com/index.asp?page=5, 10.2.2009.
5. Wikipedia: *Prehrambeni aditivi*, hr.wikipedia.org/wiki/Prehrambeni_aditivi, 9.2.2009.
6. *Plastic packaging in Europe matures*, www.plastemart.com/upload/Literature/Plastic-packaging-matures%20Europe-growth-USA.asp, 5.2.2009.
7. www.noorsaheb.co.za/images/foodsavers-pic.jpg, 12.2.2009.
8. thomko.squarespace.com/storage/plastic%20products%20made%20from%20petrochemicals.jpg, 12.2.2009.
9. *Farmaceutska ambalaža*, Svet polimera 10(2007)4, 174.
10. www.parksonpack.com/e_product.asp?anclassid=1, 6.2.2009.
11. www.stress.com/plasticstier3.php?pid=309, 5.2.2009.
12. sattan.org/feed/, 5.2.2009.
13. www.sustainableisgood.com/photos/uncategorized/2008/09/24/salad.jpg, 12.2.2009.
14. www.mantlepackaging.co.uk/images/content/home/wrapped_products.jpg, 12.2.2009.
15. www.hilfort.co.za/images/products/hdpe/group.jpg, 12.2.2009.
16. Rujnić-Sokele, M.: *Plastične bočice i bisfenol A – mišljenje jedne mame*, Polimeri 29(2008)2, 117-118.
17. <http://www.voanews.com/serbian/images/bottles.jpg>, 12.2.2009.
18. *Bisfenol A – otrov iz plastike*, Glas koncila 1614(2005)22,
19. *Teflon - otrovni materijal*, Glas Koncila, broj 50 (1590), 12.12.2004.
20. tuberoose.com/Graphics/teflon.jpg, 12.2.2009.
21. 4.bp.blogspot.com/_M3KcDDpUUfo/R1QS1X8gJ8I/AAAAAAAAADo/6hlpNjOID_o/s400/bigprod219.jpg, 12.2.2009.

22. *Primena plastičnih materijala u medicini*, Svet polimera 10(2007)4, 165-167.
23. www.dmdstar.ba/medicinski_program.html, 5.2.2009.
24. *Rast primene plastičnih materijala za medicinske cevi*, Svet polimera 10(2007)4, 149-151.
25. Pliva zdravlje, : *Domišljat novi sustav dostave antioksidansa*,
www.plivazdravlje.hr/?section=arhiva&acat=h&cat=w&id=15528&show=1, 3.2.2009.
26. Barić, G., Godec, D.: *Plastični i gumeni proizvodi*, Polimeri 25(2004)1-2, 43-44.
27. Janović, Z.: *Bromirana usporavala gorenja u plastici*, Polimeri 29(2008)2, 112-113.
28. www.omlux.cz/images/202.jpg, 12.2.2009.
29. Barić, G.: *Proizvodnja, preradba i potrošnja plastike u Europi u 2005.*, Polimeri 26(2005)4, 201-204.
30. www.ae-plus.com/key%20topics/Materials%20pics/A-Class.jpg, 18.2.2009.
31. www.asel.hr/images/plastenici1.jpg, 12.2.2009.
32. www.uppgp.ba/Foto/Fotografija-0101_001.jpg, 12.2.2009.
33. Rujnić-Sokele, M.: *PET ili staklo - pitanje je sad!*, Polimeri 26(2005)4, 183-186.
34. Barić, G.: *Biorazgradljivi polimerni materijali*, Polimeri 25(2004)4, 142-144.
35. Barčić, J.: *Zaštita prirode i okoliša*, Predavanja, Šumarski fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2006.
36. www.mzopu.hr/default.aspx?id=5497, 17.2.2009.
37. www.etfos.hr/upload/OBAVIJESTI/obavijesti_strucni/2284povratni_tokovi_mater.pdf, 17.2.2009.
38. www.alertonline.org/magazine/fotke/stop_vrecicama2.jpg, 12.2.2009.
39. www.parkovi.com/cms/sadrzaj/262/images/full/mb.JPG, 12.2.2009.
40. Švob, A.: *PVC – tema i dilema*, Polimeri 25(2004)4, 138-141.
41. *Recikliranje gume*, www.gumiimpex.hr/hr/cms/proizvodnja/reciklaza-otpadnih-guma, 17.2.2009.